

УДК 531.19

Г. С. Бокун, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ)

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ НЕРНСТА – ПЛАНКА – ПУАССОНА ДЛЯ ИОННОГО КРИСТАЛЛА

Рассмотрен процесс диффузии в системе, состоящей из двух твердых фаз с разной концентрацией носителей заряда. Для решения задачи использованы интегральное преобразование Лапласа по времени и пространственное преобразование Фурье. В итоге получено асимптотическое решение, позволяющее исследовать характер изменения со временем разности потенциалов двух фаз, образующейся из-за возникновения диффузионного переходного слоя. Показано, что по мере увеличения размера слоя и выравнивания концентраций в фазах исходной системы разность потенциалов стремится к постоянному предельному значению.

Diffusion in a system consisting of two solid phases with different concentration of charge carriers is considered. The integral Laplace transform in time and the spatial Fourier transform are used for solving the diffusion equations. As a result, we obtain an asymptotic solution for the change with time of the potential difference between the two phases formed due to the diffusive transition layer. It is shown that with the increase of size of the transition layer and the alignment of the concentration in the initial phases the potential difference tends to a constant limiting value.

Введение. Для описания процессов переноса в твердых и жидких средах используются уравнения диффузионного типа, дополненные уравнениями Нернста и Пуассона [1]. В замкнутой форме эта система уравнений известна как система Нернста – Планка – Пуассона. Планк получил приближенное выражение для разности потенциалов двух электролитов, возникающей после снятия разделявшей их перегородки. Поиск решения упомянутой системы уравнений является важной непреходящей задачей, так как позволяет устанавливать механизмы электропереноса в различных случаях, опираясь на метод электрохимического импеданса, что в итоге позволяет исследовать кинетические особенности электрохимических систем при различных термодинамических условиях в широком диапазоне характерных частот или масштабов времени.

В связи с тем, что решение указанных уравнений аналитическими методами затруднено, существенными становятся подходы, ориентированные на численные методы. Наряду с последними широкое распространение получили подходы, основанные на составлении электрических моделей, приближенно соответствующих исходным уравнениям, что позволяет исследовать электрохимические характеристики достаточно сложных систем [2–6].

Основная часть. Рассмотрим возможность решения определяющих уравнений для случая интеркаляционных систем [7, 8] при условии, что эти уравнения являются линейными. Для решения системы получающихся трех линейных уравнений в частных производных с заданными начальными и граничными условиями обычно используются стандартные подходы, отличающиеся чрезвычайной громоздкостью. Здесь ограничимся отысканием лишь асимпто-

тического решения поставленной задачи, чтобы найти аналитическое решение проблемы поведения разности потенциалов, возникающей при контакте двух растворов электролитов и изменяющейся по мере диффузионного размытия переходной области, образующейся при выравнивании концентраций носителей зарядов.

Запишем исходную систему уравнений:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{q}{\epsilon \epsilon_0} (\rho_1 - \rho_2); \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2}{\partial x^2} (q\varphi + \gamma_1 \rho_1); \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} (-q\varphi + \gamma_2 \rho_2). \quad (3)$$

где ρ_i и γ_i ($i = 1, 2$) – концентрации и термодинамические факторы компонентов; q – заряд частиц; φ – электрический потенциал.

В уравнениях (2) и (3) с целью упрощения обозначений коэффициенты диффузии D_1 и D_2 включают в качестве множителей обратную температуру $\beta = 1/(k_B T)$ ($D = \beta D_{ct}$, где D_{ct} – химический коэффициент диффузии). Переходя аналогично [3] к безразмерным переменным, представим систему уравнений в виде

$$\gamma_1 \rho_1'' + \Theta'' = \frac{1}{D} \frac{\partial \rho_1}{\partial t}; \quad (4)$$

$$\gamma_2 \rho_2'' - \Theta'' = \frac{\partial \rho_2}{\partial t}; \quad (5)$$

$$\Theta'' = -(\rho_1 - \rho_2). \quad (6)$$

В уравнениях (4)–(6) и далее используются безразмерные величины

$$D = D_1 / D_2; \quad \Theta = q\beta\varphi;$$

$$k^2 = \beta q^2 \rho_{2\infty} / \varepsilon \varepsilon_0 h^3; \quad v = k^2 D_2 / \beta;$$

$$\gamma^* = \beta \gamma; \quad x^* = kx; \quad t^* = vt, \quad (7)$$

однако звездочки, обозначающие безразмерные переменные, для упрощения опускаем.

Введем дополнительные обозначения:

$$\rho_i = \rho_{i-\infty} + \Delta \rho_i U_i, \quad \Delta \rho_i = \rho_{i\infty} - \rho_{i-\infty}, \quad (8)$$

где ∞ и $-\infty$ обозначают значения концентраций на правом ($x \rightarrow \infty$) и левом ($x \rightarrow -\infty$) концах системы соответственно.

Согласно (8),

$$U_0(x) = U_1(x, 0) = U_2(x, 0) = \begin{cases} e^{-\varepsilon x}, & x > 0, \quad \varepsilon \rightarrow 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases} \quad (9)$$

Фурье-образ этих функций [9]

$$U_0(k) = \frac{i}{(i\varepsilon - k)} \frac{1}{(2\pi)^{1/2}}. \quad (10)$$

В новых переменных исходная система уравнений (4)–(6) принимает вид

$$\Theta'' = -\Delta \rho (U_1 - U_2); \quad (11)$$

$$\gamma_1 U_1'' - U_1 + U_2 = \frac{1}{D} \frac{\partial U_1}{\partial t}; \quad (12)$$

$$\gamma_2 U_2'' - U_2 + U_1 = \frac{\partial U_2}{\partial t}. \quad (13)$$

Рассмотрим решение уравнений (4)–(6) в приближении Планка, когда полагают

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \frac{\partial \rho_2}{\partial t} = \frac{\partial \rho}{\partial t}.$$

Тогда, вычитая из уравнения (4) уравнение (5), получим

$$D \gamma_1 \rho_1'' - \gamma_2 \rho_2'' + \Theta''(1 + D) = 0. \quad (14)$$

Из (14) следует, что

$$\Delta \Theta = \frac{(D_2 \gamma_2 - D_1 \gamma_1) \Delta \rho}{D_1 + D_2}. \quad (15)$$

Покажем, каким образом результат (15) получается как асимптотическое решение исходной системы уравнений (1)–(3) или (11)–(13). Для этого выполним в (11)–(13) преобразования Фурье по пространству и Лапласа по времени. В результате получим

$$-\gamma_1 k^2 U_1 - U_1 - U_2 = (s U_1 - U_0(k)) / D;$$

$$-\gamma_2 k^2 U_2 - U_2 + U_1 = s U_2 - U_0(k); \quad (16)$$

$$i k E_k = \Theta k^2 = \Delta \rho \Delta U; \quad \Delta U = U_2 - U_1, \quad (17)$$

где E_k – напряженность поля.

Вычислим из (16) и (17) U_1 и U_2 и, определив с помощью компьютерной алгебры $U_2 - U_1$, получим

$$\Delta U = \frac{k^2 (\gamma_2 - \gamma_1)}{s^2 + s B_1 + B_2}; \quad (18)$$

$$B_1 = 1 + D - k^2 \gamma_2 - D k^2 \gamma_1;$$

$$B_2 = D k^4 \gamma_1 \gamma_2 - D k^2 \gamma_1 - D k^2 \gamma_2.$$

С учетом (10) и (11) из (18) находим

$$E_k = - \frac{(\gamma_2 - D \gamma_1) \Delta \rho k}{(2\pi)^{1/2} (i\varepsilon - k)(s^2 + s B_1 + B_2)}. \quad (19)$$

Интересующая нас разность потенциалов определяется выражением

$$\Delta \Theta = \int \int_{-\infty}^{\infty} E_k e^{ikx} dk dx = \int_{-\infty}^{\infty} E(x) dx. \quad (20)$$

Для интегрирования в (20) отметим, что

$$\frac{k}{i\varepsilon - k} = - \frac{k(i\varepsilon + k)}{k^2 + \varepsilon^2} = \frac{\varepsilon^2 - ik\varepsilon}{k^2 + \varepsilon^2} - 1. \quad (21)$$

С учетом представления

$$\delta(k) = \frac{\varepsilon}{k^2 + \varepsilon^2}, \quad \varepsilon \rightarrow 0$$

соотношение (21) перепишем в виде

$$\frac{k}{i\varepsilon - k} = \delta(k) [\varepsilon - ik] - 1, \quad (22)$$

что позволяет представить (19) в форме

$$E_k = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} [1 - \delta(k) [\varepsilon - ik]] V(k); \quad (23)$$

где

$$V(k) = \frac{(\gamma_2 - D \gamma_1) \Delta \rho}{s^2 + s B_1 + B_2}. \quad (24)$$

Используя (23) и (24), найдем

$$E(x) = \int E_k e^{ikx} dk = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int V(k) e^{ikx} dk -$$

$$- \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int \delta(k) [\varepsilon - ik] V(k) e^{ikx} dk =$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int V(k) e^{ikx} dk - \varepsilon V(0). \quad (25)$$

Интегрирование (25) в соответствии с (20) позволяет записать

$$\Delta \Theta = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \iint V(k) e^{ikx} dx dk =$$

$$= \int V(k) \delta(k) dk = V(0). \quad (26)$$

Используя $V(0)$ согласно (24), из соотношения (26) находим

$$\Delta\Theta = \frac{(\gamma_2 - D\gamma_1)\Delta\rho}{s[s + (1 + D)]}. \quad (27)$$

Образу (27) соответствует оригинал

$$\frac{1}{s(s-a)} \Rightarrow \frac{1}{a}(e^{at} - 1). \quad (28)$$

В нашем случае $a = -(1 + D)$; тогда при $t \rightarrow \infty$ согласно (27) получим

$$\Delta\Theta = \text{const} = \frac{(\gamma_2 - D\gamma_1)\Delta\rho}{1 + D}, \quad (29)$$

что полностью совпадает с соотношением Планка (15).

Заключение. Рассмотрен процесс диффузии в системе, состоящей из двух твердых фаз, с разной концентрацией носителей заряда через границу раздела между ними. В случае контакта твердых тел, в отличие от жидких растворов, диффузионный процесс описывается системой линейных уравнений, допускающей аналитическое решение. Для решения задачи использованы интегральное преобразование Лапласа по времени и пространственное преобразование Фурье. В результате получена система алгебраических уравнений, решенная методами компьютерной алгебры. Асимптотическое решение для разности потенциалов получено после одновременного интегрирования итоговых выражений по пространственным переменным в прямом и обратном пространствах. Для получения зависимости скачка потенциалов от времени выполнено обратное преобразование по переменным Лапласа. В итоге получено асимптотическое решение, позволяющее исследовать характер изменения со временем разности потенциалов в двух фазах, образующейся из-за возникновения диффузионного переходного слоя. Показано, что по мере увеличения размеров слоя и выравнивания концентраций в фазах исходной системы разность потенциалов стремится к постоянному предельному значению. Напряженность электрического поля при этом стремится к нулю, в то время как ширина переходной области неограниченно возрастает, устремляясь в пределе к бесконечности.

Величина скачка разности потенциалов на левой и правой границах системы совпадает с

результатом, полученным Планком при использовании приближения о локальной электронейтральности системы, о конечной ширине переходного слоя и предположения о линейном характере изменения плотности в нем. Полученный в данной работе результат является точным и свободен от отмеченных недостатков. Найденное асимптотическое решение позволяет установить характер изменения со временем величины скачка электрического потенциала с момента зарождения переходного слоя и до его диффузионного размытия.

Литература

1. Edmund J. F. Dickinson, Leon Freitag, Richard G. Compton. Dynamic Theory of Liquid Junction Potentials // J. Phys. Chem. B. 2010. Vol. 114. P. 187–197.
2. Computer simulations of electrodiffusion problems based on Nernst – Planck and Poisson equations / J. J. Jasielec [et al.] // Computational Materials Science. 2012. P. 75–90.
3. Salkus T., Kazakevicius E., Kezionis A. Determination of the non Arrhenius behavior of the bulk conductivity of fast ionic conductor LLTO at high temperature // Solid State Ionics. 2011. Vol. 188. P. 69–72.
4. Kezionis A., Kazakevicius E., Salkus T. Broadband high frequency impedance spectrometer with working temperatures up to 1200 K // Solid State Ionics. 2011. Vol. 188. P. 110–113.
5. Zhan-Guo Liu, Jia-Hu Ouyang, Yu Zhou, Xiao-Liang Xia. Electrical conductivity and thermal expansion of neodymium-ytterbium zirconate ceramics // Journal of Power Sources. 2010. P. 3261–3265.
6. Macdonald J. R. Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems. New York: Wiley, 1987. 346 p.
7. Lasovsky R. N., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Concentration kinetics of intercalation systems // Russian Journal of Electrochemistry. 2010. Vol. 46, No. 4. P. 389–400.
8. Lasovsky R. N., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Phase transition kinetics in lattice models of intercalation compounds // Solid State Ionics. 2011. Vol. 188. P. 15–20.
9. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1977. 831 с.

Поступила 01.04.2014